

Tartu Ülikool

Loodus- ja täppisteaduste valdkond

Füüsika Instituut

**Laservalgusega plasmonlainete tekitamine ja uurimine  
nanometall- dielektrik piirpinnal ning võrdlus mudeliga**

Bakalaureusetöö (6 EAP)

Füüsika eriala

Simo Sirel

Juhendajad: vanemteadur Ilmo Sildos

doktorant Laurits Puust

Tartu 2019

# **Laservalgusega plasmonlainete tekitamine ja uurimine nanometall- dielektrik piirpinnal. Võrdlus mudeliga**

Pinnaplasmonid võimaldavad karakteriseerida metall-dielektrik struktuure nanomeetrite skaalal. See omakorda on võimaldanud kontrollida pinnaplasmonite omadusi ning kasutada neid spetsiifilisteks rakendusteks. Selle töö käigus valmistati metall-dielektrik struktuure ning kasutati goniomeetrit plasmonefektide mõõtmiseks nendes struktuurides. Mõõtetulemuste järgi koostati mudel ja saadi kätte õhukeste metallkilede parameetrid. Võrreldi alternatiivseid meetodeid selliste struktuuride analüüsimiseks ning analüüsiti potentsiaalseid probleeme, mis võivad ette tulla plasmonefektide mõõtmisel.

CERCS: P260

Märksõnad: Plasmoonika; goniomeeter; ülekandemaatriksi meetod(TMM); nanokiled

## **Plasmonwave generation and research with laserlight on the boundary of metal - dielectrics. Comparison with the model.**

Surface plasmons allow us to characterize nanometalmetal-dielectric structures in nanoscale. In turn, that enables examination of properties of surface plasmons and their use for specific applications. In the present work nanometal-dielectric structures were produced and plasmonic effects on them were examined with the use of a goniometer. Based on the measurements a model was proposed and metal film parameters were extracted. Comparisons with alternative methods were performed and potential problems that can occur during plasmon effect measurements were analysed.

Keywords: Plasmonics; goniometry; transfermatrixmethod; nanofilms

## Sisukord

Sisukord .....	2
Lühendid .....	4
1. Sissejuhatus .....	5
1.1. Teematika olulisus.....	5
1.2. Töö eesmärk .....	5
2. Valdkonna ülevaade .....	7
2.1. Pinnaplasmonid .....	7
2.2. Ellipsomeetria.....	10
2.3. XRR.....	10
3. Metoodika.....	11
3.1. Kile valmistamine .....	11
3.2. Laserkiire polarisatsioonitasandi ja materjalide murdumisnäitajate hindamine .....	12
3.3. Nanometalliliste proovide hoidmine .....	13
3.4. Goniomeetri käsitlemine .....	14
3.5. Simulatsiooni mudel.....	15
4. Programmid .....	16
4.1. Goniomeetri juhtprogramm.....	16
4.2. Winspall .....	16
4.3. NonlinearTMM .....	16
4.4. Algoritmid .....	17
5. Tekkinud probleemid ja lahendused.....	20
5.1. Laseri valik.....	20
5.2. Polarisatsioon .....	21
5.3. Pealmise kihi iseärasused .....	23
6. Tulemused .....	26
6.1. Sama kile eri kalibratsioonidel.....	26

6.2. Sama seeria kilede võrdlus .....	27
6.3. Vananemine.....	28
6.4 Kahekihilise plasmonsimulatsiooni ja ellipsomeetri simulatsiooni tulemused.....	29
7. Kokkuvõte .....	31
Viited.....	32
Lisa 1- Ülekande maatriksi valemid .....	35
Lisa 2 – XRR tulemused .....	36
Lisa 3 – Kasutatud kood .....	37
<b>Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks .....</b>	<b>41</b>

## Lühendid

PPR – Pinnaplasmonresonants

TMM – Ülekandemaatriksi meetod „*Transfer-matrix method*“

XRR – Röntgenpeegeldus „*X-ray reflectivity*“

# 1. Sissejuhatus

## 1.1. Teematika olulisus

Tänapäeva kõrgtehnoloogilistes seadmetes, näiteks arvutites ja mobiilides kasutatavad komponendid muutuvad üha miniatursemaks, kaalult kergemaks ja energiasäästlikumaks. Selleks, et selline trend saaks jätkuda, tuleb disainida nanomaterjale, milles saaks kasutada uusi valguse leviku ja infoedastamise printsiipe [1]. Antud töö eesmärgiks on valmistada nanometall-dielektrikstruktuure, kus valgus tekitab ja leviks plasmonlainetena mööda nanopaksusega metallikihti või metallist nanofiibrit.

Kaheksakümnendatel hakati mõistma pinnaplasmonite tähtsust optilistes sensorites, kui Kretschmanni seadistuse abil uuriti metalli ja dielektriku piirpinnal toimuvaid protsesse ja detekteeriti gaase [2]. Alates üheksakümnendatest on pinnaplasmonresonants (PPR) sensorid muutunud tähtsaks uurimisvahendiks. PPR baasil ehitatud sensorid on võimelised mõõtma biomolekulide interaktsioone kiirelt, reaajas ja kõrge tundlikkusega. Selline otsene mõõtmine aitab kvantitatiivselt määrata kineetilisi, termodünaamika ja kontsentratsiooni parameetreid. PPR sensortehnoloogia seadmed on muutunud tavaliseks ning need on saanud keskseks tööriistaks biomolekulide karakteriseerimisel ja kontsentratsiooni määramisel. [3]

Pinnaplasmonid võimaldavad karakteriseerida metallstruktuure nanomeetrite skaalal. See omakorda on võimaldanud kontrollida pinnaplasmonite omadusi ning kasutada neid spetsiifilisteks rakendusteks, näiteks optikas, andmehoiustuses, mikroskoopias, päikesepaneelide efektiivsuse tõstmises, kui ka huvipakkuvate biomolekulide detekteerimiseks. Üks huvipakkuvamaid pinnaplasmonite aspekte on valguse kontsentreerimine ja suunamine kasutades valguse lainepikkusest väiksemaid struktuure, mille kasutamine võib viia väiksemate optiliste skeemideni ning mis võivad tulevikus asendada elektriskeeme [2]. PPR on ka üks põhilisi meetodeid põimitud footonite tekitamise võimendamiseks, mis on tähtsad näiteks kvant arvutites. [4]

## 1.2. Töö eesmärk

Õhukeste kilede parameetrite teadmine on tähtis paljudes teaduslikes eksperimentides ja praktilistes tehnoloogiates. Selliste kilede mittedestruktiivseks karakteriseerimiseks on praegu TÜ Füüsika Instituudis olemas mitmeid aparatuure (ellipsomeetria, XRR). Siiski igal meetodil on oma puudused - XRR ei anna infot murdumisnäitaja kohta ning valgus, mida kasutab ellipsomeeter ei läbi enamasti metallikilesid.

Siinse töö eesmärgiks on:

- olemasoleva goniomeetri kordaseadmine plasmonefektide mõõtmiseks metall-dielektrikstruktuurides,
- metall-dielektrik nanostruktuuride valmistusmeetodite omandamine ja kasutamine proovide valmistamiseks,
- plasmonefekti mõistmine ning läbi selle saadud tulemuste analüüsimise oskus ja ka võimalike ettejuhtuvate probleemide lahenduste kirjeldus,
- ellipsomeetri ja plasmongoniomeetri mõõtetulemuste võrdlus ning kummagi meetodi eeliste ja puuduste analüüs.

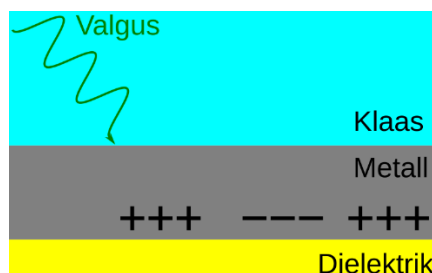
Laboris on varasemalt Ardi Loodi poolt ehitatud goniomeeter, mida saab kasutada mitmeks kasulikuks eksperimendiks [5]. Selle kaasajastamine ja töökorda saamine annab laborile juurde ühe väärtusliku mõõteriista. Analüüsile aitab palju kaasa, kui on olemas teadmised sellest, kuidas ning millistes tingimustes objekt on tehtud ning aitab juurelda, kuidas valmistusprotsess võib tulemusi mõjutada. Korrektseks andmeanalüüsiks on vajalik teada, mis plasmonefekti põhjustab ning mis seda mõjutab.

Autori panus bakalaureusetöö valmimisse oli goniomeetri kordaseadmine, kasutajaliidese uuendamine ning kõigi metall-dielektrik struktuuride plasmonkõverate mõõtmine, nende analüüsimine kirjanduse abil ja abistamine objektide valmistamisel.

## 2. Valdkonna ülevaade

### 2.1. Pinnaplasmonid

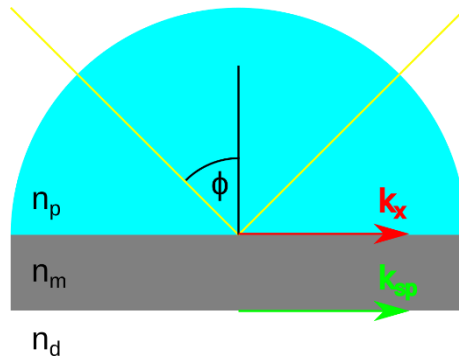
Pinnaplasmonid on ülemineku metall-dielektrik (kasutatud skeemis on dielektrikuks õhk) materjalide piirpinnal levivad elektromagnetlained, mis on põhjustatud vabade elektronide tiheduse pikivõnkumisest metallis. Ostsillatsioonide tõttu jaotub metalli piirpind polariseeritud piirkondadeks, kus osades alades on elektronide kontsentratsioon suurem (negatiivne laeng) ning aladeks, kus kontsentratsioon on väiksem (positiivne laeng) (Joonis 1) [5, 6, 7]. Elektriväli eksisteerib vaid materjalide piirpinnal, kuna välja amplituud kahaneb mõlemas materjalis eksponentsiaalselt [1]. Kuna plasmonid eksisteerivad ainult kahe materjali piirpinnalt siis on võimalikud ainult p-polariseeritud pinnaplasmonid. Seetõttu on plasmoneid võimalik eragastada vaid p-polariseeritud valgusega. [8] S-polariseeritud valgus mõjub taustamürana.



*Joonis 1 Pinna plasmonite tekitamine. Valgus peab olema p-polariseeritud.*

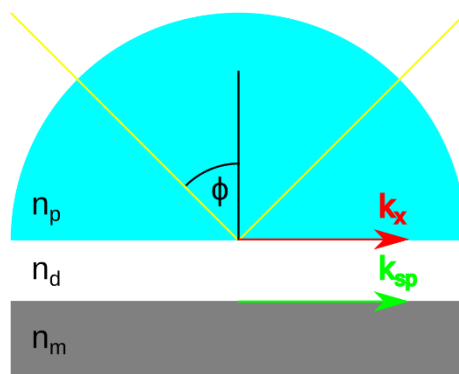
Pinnaplasmonideid ei ole võimalik otse valgusega eragastada, kuna sama energia juures on plasmonitel suurem impulss kui valgusel. Resonantsi saavutamiseks tuleb valguse lainearvu suurendada, mis on impulsiga võrdeliselt seotud. Ergastamiseks kasutatakse siinses töös Kretschmanni seadistust, mis on üks levinumaid meetodeid resonantsi saavutamiseks. Lainearvu suurendatakse optiliselt tihedama keskkonna ja valguse langemise nurgaga [9, 10]. Seadistus koosneb prismast, mille peal on metallikile kiht. Pinnaplasmonideid ergastatakse täieliku sisepeegeldumise piirkonnas, seega peab prisma murdumisnäitaja olema suurem kasutatava dielektriku murdumisnäitajast, vastasel juhul täielikku sisepeegeldumist ei toimu [11]. Kuna tekitatud lähiväli ulatub vaid mõnesaja nanomeetri kaugusele (eelnevalt mainitud amplituudi eksponentsiaalse kahanemise tõttu) ning pinnaplasmonideid saab eragastada vaid prismast kaugemal metalli pinnal (metalli ja dielektriku piirpinnal), siis saab prismale kaetud metallikile olla vaid väga õhuke (mõnekümned nanomeetrid) (Joonis 2) [5, 12].





Joonis 2 Kretschmanni seadistus, kus  $k_x$  on ergastava valguse  $x$  komponendi lainearv.  $k_{sp}$  on levivate plasmonlainete lainearv. Plasmonite ergastamise võimaldamiseks peab kehtima tingimus  $n_p > n_d$ .

Teine ergastuseks kasutatav seadistus on Otto seadistus. Otto ja Kretschmanni seadistuse vahe seisneb selles, et metalli ja prisma vahel on veel täiendav õhuke (nanomeetrites) dielektriku kiht (õhk) [9]. Kui kriitilisest nurgast suurema nurga all toimuks ilma metallikileta valguse täielik sisepeegeldumine, siis viies metallikile prismale piisavalt lähedale, esineb plasmonefekt. See saab toimuda, kuna elektromagnetlainet lähiväli ulatub prisma tagumiselt peegelduvalt pinnalt veidi (nanomeetrites) kaugemale. kuigi see seda enam ei läbi (täieliku sisepeegeldumise piirkonnas). (Joonis 3). Praktikas Otto seadistust tihti ei kasutata, kuna kasutades dielektrikuna õhku, on metalli kihti keeruline hoida konstantsel ühtlasel kaugusel prismast [5, 13].



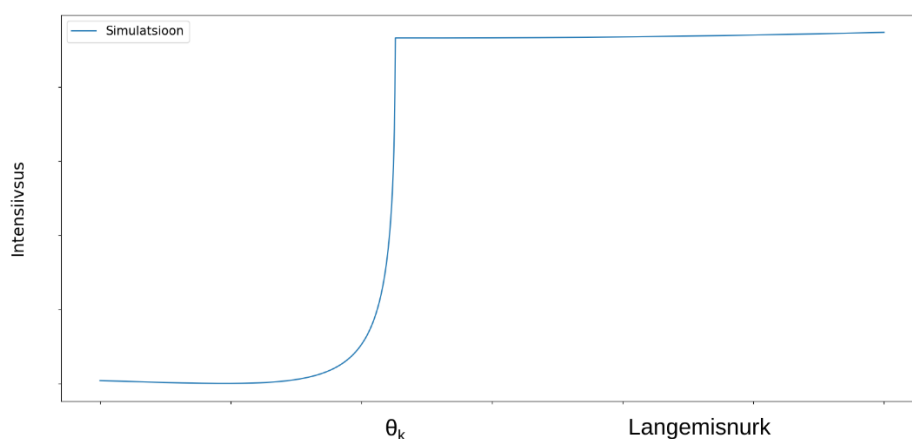
Joonis 3 Otto seadistus, kus  $k_x$  on ergastava valguse tekitatud välja lainearvu  $x$  komponent.  $k_{sp}$  on levivate plasmonlainete lainearv. Plasmonite ergastamise võimaldamiseks peab kehtima tingimus  $n_p > n_d$ .

Ergastamine toimub vaid juhul, kui plasmonite ning ergastava välja impulsid on võrdsed, sellist olekut nimetatakse pinnaplasmonresonantsiks. Valguse impulss on aga lainearvuga võrdeliselt seotud. Nagu mainitud, tekib prisma tagumisele tahule kahanev lähiväli. Vaatleme nüüd selle lähivälja lainearvu  $x$ -komponendi  $k_x$  sõltuvust parameetritest. Murdumisnäitaja prismas on  $n_p$ , ning valguse lainearv prismas on  $n_p k_0$ , kus  $k_0$  on langeva valguse lainearv vaakumis. Ergastava lähivälja lainearvu  $x$ -komponent on seega  $k_x = n_p k_0 \sin(\phi)$ . Kuna

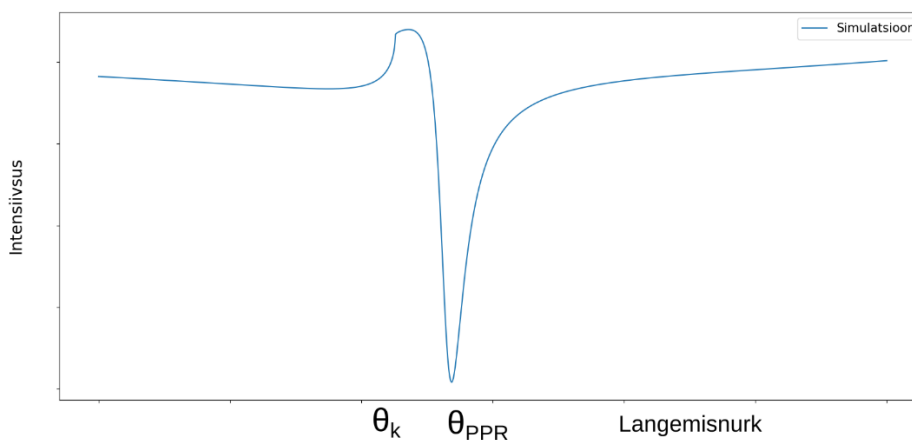
ergastava välja lainearv sõltub valguse langemisnurgast, siis ka ergastuse võimalikkus sõltub prisma kaetud tahule langeva valguse langemise nurgast.

Plasmonresonantsi tekkeks on seega kaks tingimust. Esiteks peab prisma murdumisnäitaja olema suurem dielektriku murdumisnäitajast ning teiseks peab ergastava lähivälja lainearv olema võrdne pinnaplasmonite lainearvuga.

PPR avaldumine on kõige selgem peegeldumiskõveras (peegeldunud valguse intensiivsuse sõltuvus langemisnurgast). Tavalise prisma korral peaks pärast kriitilist nurka peegelduma kogu langev valgus (Joonis 4), aga Kretschmanni seadistuse korral tekib plasmon-nurga juures miinimum – valguse energia läheb peegeldumise asemel pinnaplasmonitele (Joonis 5). Kuna kriitiline nurk sõltub ainult prismast ja dielektrikust, siis saab mõõtmiste kalibratsioone kontrollida kriitiliste nurkade kattuvuse läbi. [5, 12]



Joonis 4 Näide tühja prisma peegeldumiskõverast. Teeta tähistab kriitilist nurka, alates millest kogu valgus on täielikult peegeldunud. Valgus on p-polariseeritud.



Joonis 5 Näide plasmonkõverast, tegu on peegeldumiskõveraga. Teeta  $k$  tähistab kriitilist nurka ja teeta PPR tähistab resonantsi nurka. Valgus on p-polariseeritud.

## 2.2. Ellipsomeetria

Ellipsomeetria on optiline meetod materjalide karakteriseerimiseks. Meetod põhineb objektilt peegeldunud või seda läbinud elektrivälja (valguse) erinevalt polariseeritud komponentide erinevusest üksteisest. Uuritakse nii elektrivälja amplituudi kui ka faasi. Kuna polarisatsioon sõltub enamasti materjali optilistest omadustest ja paksusest, siis kasutatakse ellipsomeetrit enamasti just kilede paksuse ja optiliste konstantide määramiseks. Nimetus ellipsomeetria tuleneb sellest, et valguse amplituudi sõltuvus polarisatsiooni nurgast võtab ellipsi kuju. Selle ellipsi kuju võrreldakse mudeliga ning saadakse kätte tõenäolised parameetrid. Oluline on ka see, et ellipsomeetria ei riku õhukest ning habrast kilet, kuna meetod on kontaktivaba ja ei kasuta kõrge energiaga kiirgust.

Ellipsomeetri kasutamise piiranguteks on uuritava materjali paksus. Seade on võimeline mõõtma vaid nii sügavalt, kui sügavalt suudab valgus objekti pinnale tagasi pöörduda. Minnes teise äärmusesse, kui objekt on liiga õhuke, siis hakkab ellipsomeetri tulemust mõjutama objekti alune materjal [14, 15].

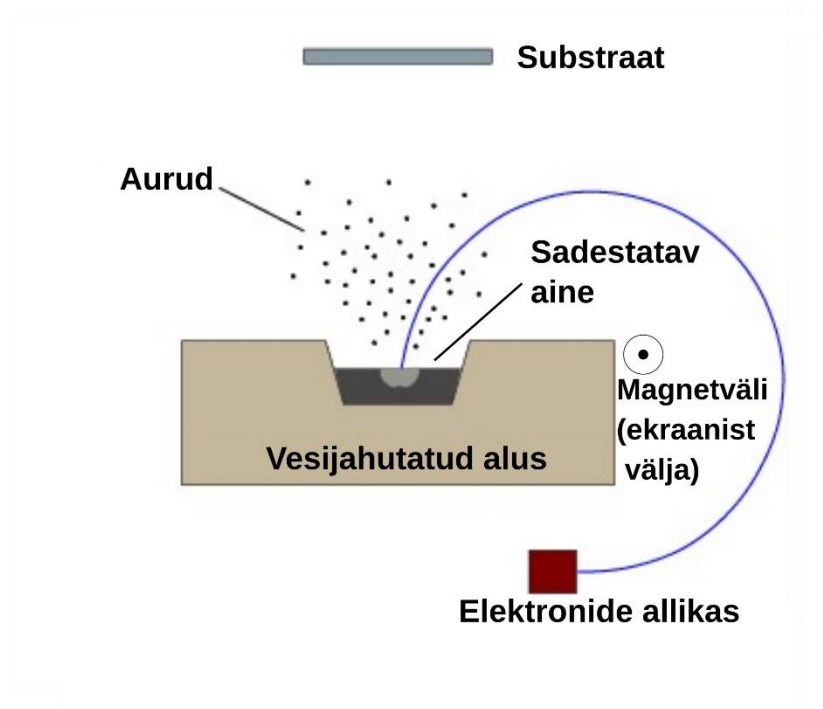
Paljudes aspektides on meetod plasmonkõvera peegeldusega väga sarnane. Mõlemad uurivad objekti valguse vahendusel, väljundinfo on nii paksus kui ka kompleksne murdumisnäitaja, ning mõlemad meetodi puhul tuleb tulemust võrrelda mudeliga.

## 2.3. XRR

XRR on mittedestruktiivne, kontaktivaba meetod detailseks pindade uurimiseks. Meetodi käigus mõõdetakse peegeldunud röntgenkiirte intensiivsus üle erinevate nurkade täieliku sisepeegeldumise nurga lähistel. Saadud mõõtmisi tuleb võrrelda mudeliga, ning meetod on seetõttu sarnane plasmonresonantsi mõõtmistega. [16, 17]

### 3. Metoodika

#### 3.1. Kile valmistamine



Joonis 6 Elektron kiire sadestus meetodi skeem

Kõik kiled on valmistatud elektronkiire sadestusmeetodil ning aluseks kasutati optilise kvaliteediga kvartsplaati. XRR mõõtmiste jaoks tehtud kilede aluseks oli räniplaat. Meetod töötab vajaliku materjali vaakumisse aurustamise teel. Materjali pommitatakse elektronidega, mida saadakse laetud volframfilamendist kõrgvaakumis (tekib elektron kiir). Elektronide põrkumise tõttu aurustub soovitud materjal ning sadestub laiali üle terve vaakumkambri, kus asub ka substraat, millele soovitakse materjali sadestada (Joonis 6) [18].

Valmistamismeetod ning tingimused mõjutavad väga tugevalt kasvatatud kile parameetreid [19]. Plasmongoniomeetri mõõtmised näitavad, et isegi samas seerias tehtud kiledel on erinevad omadused (täpsemalt peatükis 6.2). Kiled prooviti valmistada 50 nm paksused, kuna erinevate kasutatud metallide kõige efektiivsem võimalik PPR toimub just kile paksustel 40-60 nm nagu on näha ka simulatsioonil Joonis 10. Efektiivne PPR tähendab seda, et võimalikult suur osa valguse energiast kulub pinnaplasmonite ergastamiseks.

Kasvatatud kilede planeeritud parameetrid on toodud järgnevates tabelites (Tabel 1, Tabel 2).

Materjal	Ligikaudne paksus (nm)	Algvaakum (nbar)	Aurustuse kiirus (Å/s)	Vaakum aurustuse ajal(nbar)
Hõbe	50	1,5	15-30	2,2-2,5
Kuld	5	1,0	2-3	4,4

*Tabel 1 Esimeste objektide valmistusandmed. Substraadile kasvatati esmalt hõbeda kiht ja seejärel kulla kiht.*

Kuld I	50	2,3	2-4	4-8
Kuld II	50	2,1	4,5-6	4-6
Kuld III	50		6-7	2-5

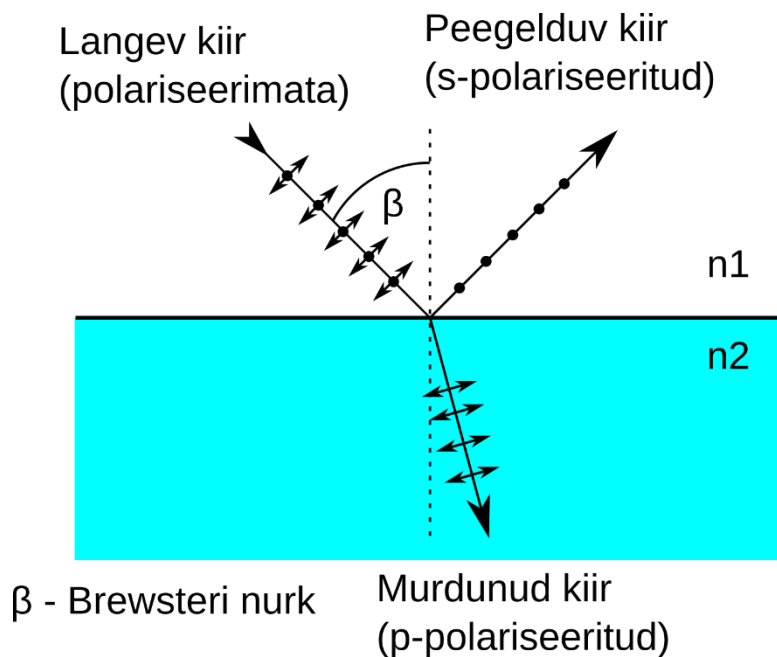
*Tabel 2 Teiste objektide valmistusandmed. Valmistati kolm eraldi seeriat kullakilesid.*

Oli vajalik teha mitu seeriat kullakilesid, kuna kile omadused muutuvad üle aja – täpsemalt peatükis 6.3.

Kuld I ja II valmistamise ajal oli vaakumkambris leke ning vaakumile lisandus vesijahutus kambrist juurde vee auru.

### 3.2. Laserkiire polarisatsioonitasandi ja materjalide murdumisnäitajate hindamine

Nagu juba öeldud, peab eksperimendi läbiviimiseks kasutatav valgus olema p-polariseeritud. Kuigi kasutatud laseri valgus on juba ehituse tõttu polariseeritud, on siiski vaja üles leida laserkiire polarisatsioonitasand. Kuna kasutada on väga täpne goniomeeter, siis on seda mugav teha läbi Brewsteri nurga (Joonis 7). Brewsteri nurk on nurk, mille puhul dielektriliselt materjalilt peegeldunud polariseerimata valgus on täielikult s-polariseeritud ning kogu p-polariseeritud valgus murdub läbi [20].



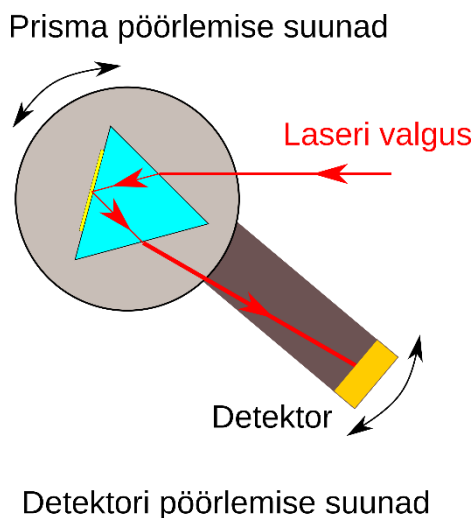
*Joonis 7 Brewsteri nurk*

Kui pealelangev valgus on aga p-polariseeritud, siis Brewsteri nurga juures puudub selle peegeldus. Brewsteri nurk sõltub dielektrilise materjali murdumisnäitajast ja seega saab goniomeetri abil lihtsalt leida dielektrilise materjali Brewsteri nurka p-polariseeritud valguse abil. Brewsteri nurga abil saab omakorda leida materjali murdumisnäitaja. Laseri orienteerimiseks tuleb võtta teadaoleva murdumisnäitajaga dielektriline materjal, viia laserikiir selle materjali Brewsteri nurga juurde, ning orienteerida laserit kuni selle peegeldus materjalilt puudub. Sellisel juhul on saavutatud p-polariseeritud langev valgus.

### 3.3. Nanometalliliste proovide hoidmine

Esimestes eksperimentides kasutades proove, kus 50nm hõbe oli kaetud 5nm kullaga selgus, et hoolimata hõbedat katvast passiivsest kullakihist oli siiski ilmne objekti degradeerumise efekt, mistõttu mõõtmistulemusi ei olnud ajas võimalik korrata. Tehti uued proovid (50nm kuld) ja degradeerumise efekti kontrollimiseks hoiti ühte proovidest spetsiaalses niiskusevabas klaasanumas, eksikaatoris. Eksikaatorruum on suletud süsteem, mis jääb kuivaks tänu anuma põhja raputatud kaltsimkloriidile, mis imab endasse kontaineris oleva veeauru.

### 3.4. Goniomeetri käsitlemine



*Joonis 8 Töös kasutatud goniomeetri skeem*

Goniomeeter on instrument, millega saab objekti roteerida täpselt, kontrollides nurka langeva ning peegelduva (või läbiva) kiire vahel. Töös kasutatava goniomeetri täpsus on 0,0013 kraadi [5]. Kuna sellised mõõtmised on valguse polarisatsiooni suhtes väga tundlikud, siis tehakse mõõtmisi pimendatud kastis.

Antud skeemis on objektiks kretschmanni seadistus, kus kile on kantud eraldi kvartsplaadile ( $n=1.457$ ) ning kvarts on asetatud kvartsprismale ( $n=1.457$ ) immersiooni vedeliku ( $n=1.516$ ) abil. Kile on kantud kvartsplaadile, mitte otse prismale kuna sel juhul saame teha mitu objekti, ning neid lihtsalt vahetada, ilma omamata mitut prisma või proovide vahetamiseks teha uusi sadestusi.



*Joonis 9 Kasutatud goniomeeter*

Goniomeetri kasutamiseks tuleb see esmalt kalibreerida. Kasutataval goniomeeteril on võimalik juhtida kahte pöörlemisalust üksteisest sõltumatult. Pöörlemisalustel on ühine pöörlemistelg (Joonis 8). Ühe teljega on seotud prisma (objekt) ning teisega detektor. Laser on kinnitatud statsionaarselt. Sellise goniomeetri kalibreerimiseks tuleb kõigepealt ära kalibreerida detektori asend laseri suhtes, seejärel objekti asend laseri suhtes ning lõpuks objekti asend detektori asendi suhtes. Detektori pöörlemise platvormi saab kalibreerida, eemaldades objekti ning lastes laseri valgusel jõuda sirgjooneliselt detektorisse (Thorlabs PM100). Objekti platvormi saab kalibreerida peegeldades objekti tahult, kuhu kile on kasvatatud, valgus läbi skeemi tagasi allikasse. Seejärel tuleb platvormid kalibreerida üksteise suhtes. See on vajalik, kuna see, kuhu valgus jõuab peale objekti läbimist sõltub objektist. Selle jaoks tuleb anda programmile ette kaks punkti, mille puhul laseri valgus jõuaks detektorisse. Seejärel programm ennustab ette järgmisi kokkulangevuspunkte, ning mõõdab need üle.

### 3.5. Simulatsiooni mudel

Simulatsiooniks kasutati ülekandemaatriksi meetodit (TMM - *transfer-matrix method*), mis on üks põhilisi meetodeid kihiliste struktuuride simuleerimiseks. Meetod on kiire ja täpne viis Maxwelli võrrandite lahendamiseks sellises keskkonnas (kihilistes struktuurides). Meetodi kõige lihtsamal juhul loetakse kihte mittemagnetilisteks ja isotroopseteks. Sellisel juhul kirjeldatakse igat keskkonda ehk kihti vaid selle kihi paksusega ja komplekse murdumisnäitajaga, kusjuures esimese ning viimase kihi paksused loetakse lõpmatuteks. TMM eesmärgiks on arvutada kihtide mõju valgusele.

TMM põhikomponentideks on iga struktuuri kihti kirjeldav  $2 \times 2$  maatriks  $M$ . Struktuuri mõju valgusele saamiseks tuleb omavahel korrutada kõik kihte kirjeldavad maatriksid. Saadud struktuuri maatriksist on võimalik välja arvutada süsteemi peegeldus- ja läbivuskoefitsiendid [5, 21, 22]. Kihte kirjeldava maatriksi  $M$  kirjeldus on toodud Lisa 1- Ülekande maatriksi valemid.

Simuleerimiseks on programmil  $2+3 \cdot n$  parameetrit, kus  $n$  on kihtide arv. Igal kihil on paksus ( $d$ ), reaalne ( $n$ )- ja imaginaarne ( $k$ ) murdumisnäitaja. Kaks kihtide arvust sõltumatut parameetrit on kasutatava prisma reaalne murdumisnäitaja ja mõõtetulemuste skaleerimiskordaja.



## 4. Programmid

### 4.1. Goniomeetri juhtprogramm

Goniomeetri juhtliides on Ardi Loodi bakalaureusetöö raames koos goniomeetriga valminud programm, mille abil saab enamus mõõtmisi ja kalibratsioone teostada automaatselt. Arvuti automaatsed uuendused olid aga kasutuskõlbmatuks muutnud *usb-serial* ühenduse draiverid, mistõttu ei saanud läbi arvuti goniomeetrit juhtida. Tuli leida uued draiveri versioonid, mis töötaksid uuendatud operatsiooni süsteemis ning sobiksid goniomeetri *serial* ühenduse tüübiga. Peale seda tehti programmile uuendus, et kõrvaldada mõningad vead. Hetkel on plaanis täiendada programmi, et teha veateated selgemaks ning lisada juurde funktsionaalsus, mis mõõdaks automaatselt sensori telje kalibreerimisel ära laseri võimsuse selleks, et peegeldumisgraafikut saaks hiljem automaatselt normeerida.

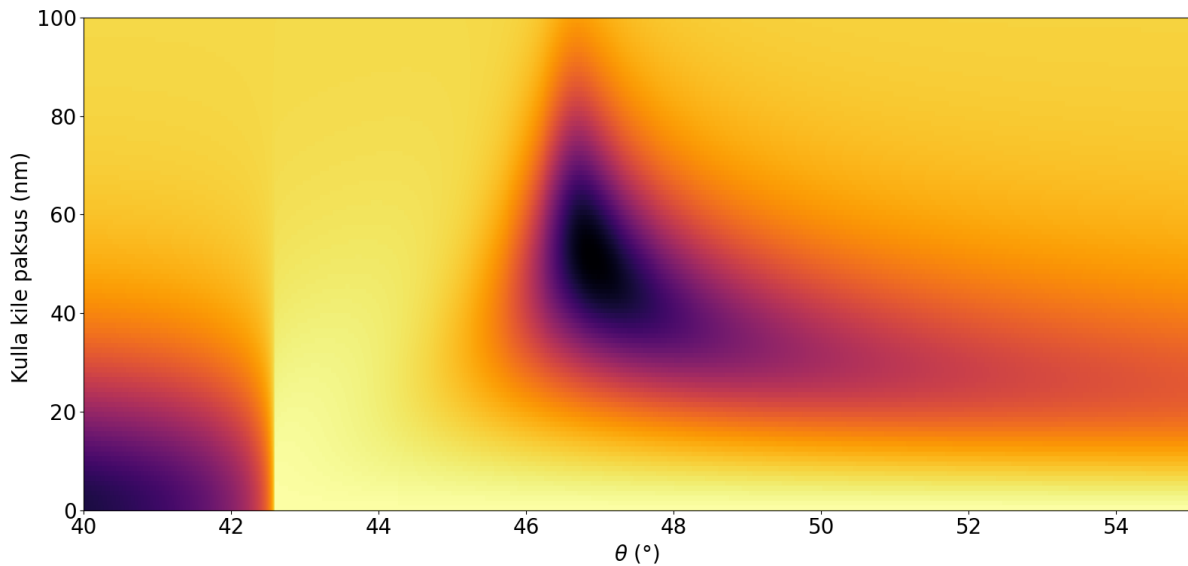
### 4.2. Winspall

Winspall on tarkvara, mis on mõeldud PPR kõverate simulatsiooniks [23]. Seda on lihtne kasutada ning see leiab sobivad parameetrid kiiremini üles kui enda tehtud lahendused. Peale ligikaudsete algparameetrite sisestamist saab programmi seadistada otsima täpseid parameetreid. See on ka seadistatav eksperimendi üksikasjade suhtes näiteks prisma kuju ning peegelduse osas. Winspalli negatiivseks küljeks on kinnijäämine lokaalsetesse miinimumidesse mitme võimaliku lahendi korral, sellest räägitakse täpsemalt peatükis 5.3.

### 4.3. NonlinearTMM

NonlinearTMM on Pythoni teek, mis on kirjutatud Ardi Loodi poolt ning põhineb ülekande maatriksi meetodil [24]. Kuna tegu on kõigest teegiga, siis oli vaja eraldi valmis kirjutada seda teeki kasutav programm. Seda programmi saab aga teha väga modulaarseks ning seda saab häälestada väga täpselt vastavalt vajadusele. Kõige tähtsam osa kirjutatud programmist on algoritm, mille järgi mõõta simuleeritud ja mõõdetud kõverate erinevust.

Näiteks on võimalik kirjutada programm, mis näitab plasmonkõvera sõltuvust kile paksusest ning selle abil saab kontrollida kile optimaalset paksust plasmon efekti loomiseks.

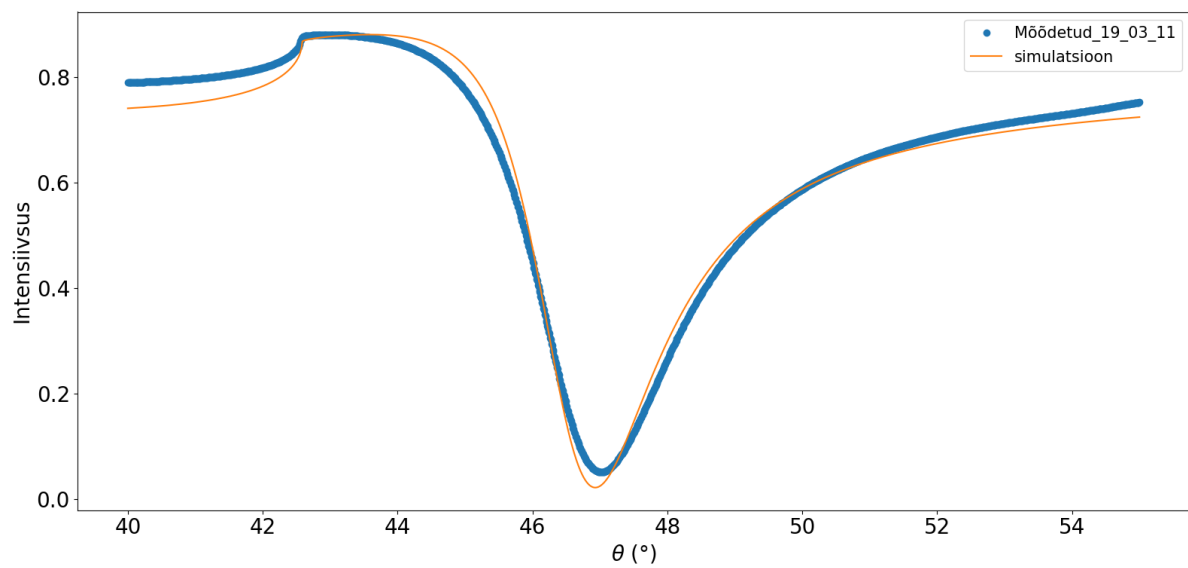


Joonis 10 3D graafik, mis näitab paksuse mõju plasmon kõverale. Heledad väärtused on kõrge peegeldunud intensiivsuse väärtused ning tumedad madalad. Kile parameetrid:  $n=0.1669$ ,  $k=3.2804$

On näha plasmon kõvera süvikut (Joonis 10). Kõige paremini esineb süvik just 40-60nm kulla paksuse juures. Kile paksuse kasvades hakkab peegeldumisgraafik järjest rohkem meenutama tavalist peegeldumise graafikut ja kahanedes täielikku sisepeegeldumist.

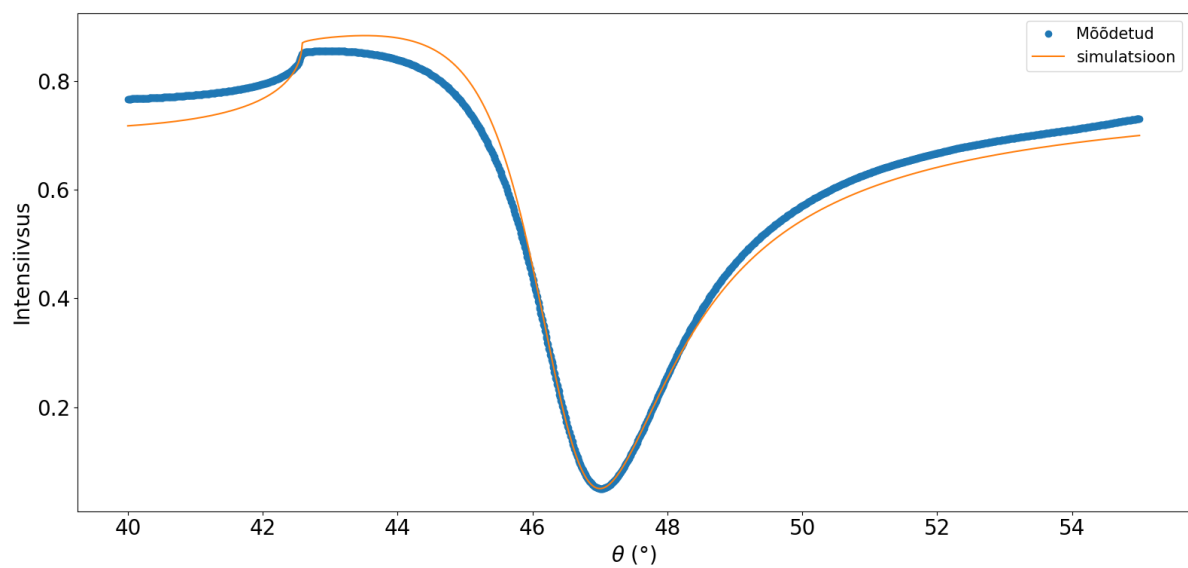
#### 4.4. Algoritmid

Mõõdetud peegeldumiskõveratele vastavaid parameetreid prooviti leida kolme erineva algoritmi abil. Esimene neist luges heaks kõveraks väikseimat vea ruutude summat  $\sum ((s_i - m_i)^2)$ , kus  $s_i$  tähistab simuleeritud punkti, ning  $m_i$  tähistab mõõdetud punkti. Selle meetodi eeliseks on absoluutselt lähim kõver iga punkti kohta, aga see ei arvesta kõvera kuju. Tulemuseks on väga lähedased kõverad, mis aga ristuvad palju (Joonis 11). Teine neist luges heaks kõveraks väikseimat vea normeeritud standardhälvet  $std((s_i - m_i)/s_i)$ . Selle meetodi eeliseks on see, et kõverad surutakse küllalt sarnasse kujusse ning kõverate ristumine peaks olema minimaalne. Puuduseks on aga see, et ei arvestata kui kaugel need üksteisest on (Joonis 12). Kolmas neist luges heaks kõveraks väikseimat gradientide vahe ruutude summat  $\sum ((grad(s_i) - grad(m_i))^2)$ . Selle meetodi põhjal peaks kõverad muutuma alati sarnaselt, seega peaks kõveratel olema väga sarnane kuju. Viimase meetodi põhjal aga ei arvestatud kui lahku kõverad üksteisest lähevad (Joonis 13). Kui algoritm on leidnud välja head vastavused mõõtmistele, tuleb vahel siiski parameetreid käsitsi täpsustada.

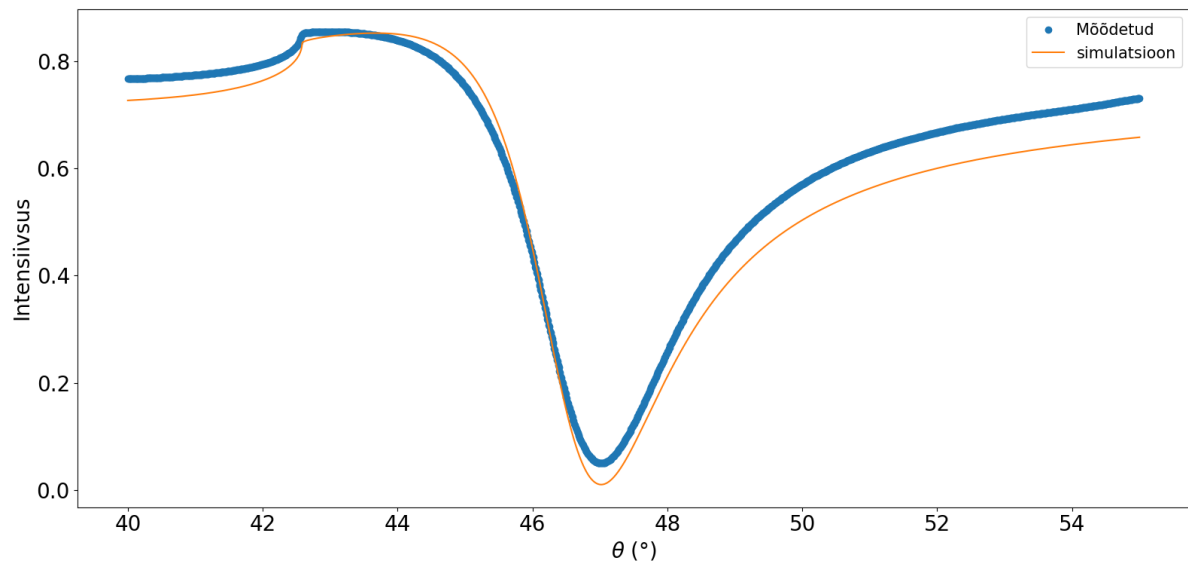


*Joonis 11 Simulatsiooni meetod, mis vastab kõige paremini mõõtetulemustele. Hinnatud vähima vea ruutude summa meetodil.*

*Parameetrid:  $d=46.1\text{nm}$   $n=0.164$   $k=3.3$*



*Joonis 12 Simulatsioon mis vastab kõige paremini mõõtetulemustele. Hinnatud vähima vea normeeritud standardhälbe meetodil. Parameetrid:  $d=43\text{nm}$   $n=0.17$   $k=3.31$*



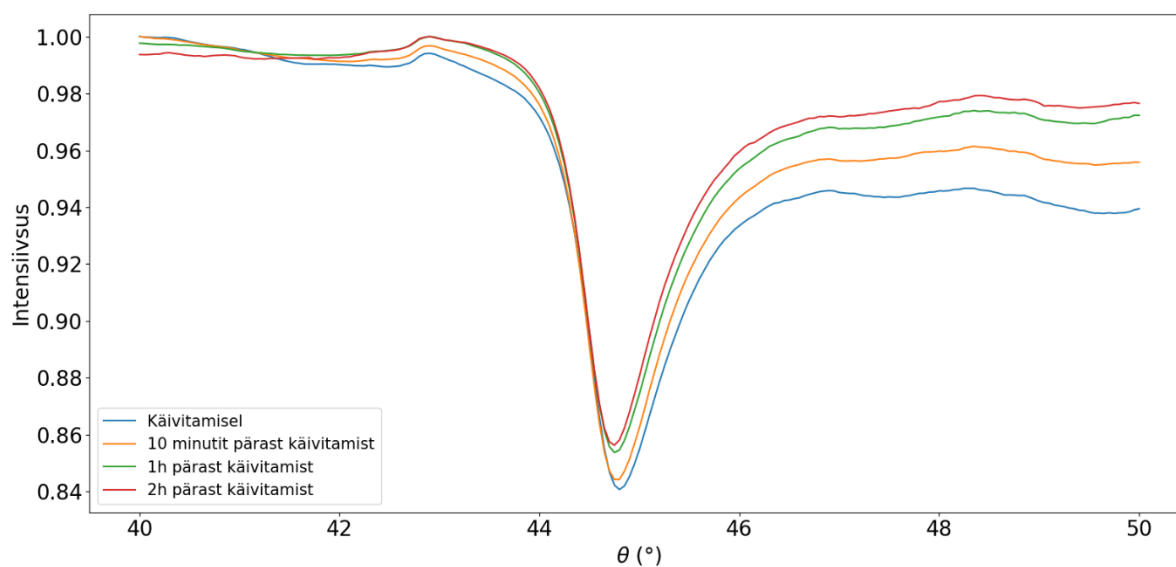
Joonis 13 Simulatsioon mis vastab kõige paremini mõõdetulemustele. Hinnatud vähima vea gradientide vahe ruutude meetodil. Parameetrid:  $d=49\text{nm}$   $n=0.24$   $k=3.26$

Parimaks meetodiks hinnati kokkulangevuse järgi esimene meetod, kus heaks kõveraks loeti vähimat vea ruutude summat. See meetod oli ka kõige lähemal Winspalli tulemustele.

## 5. Tekkinud probleemid ja lahendused

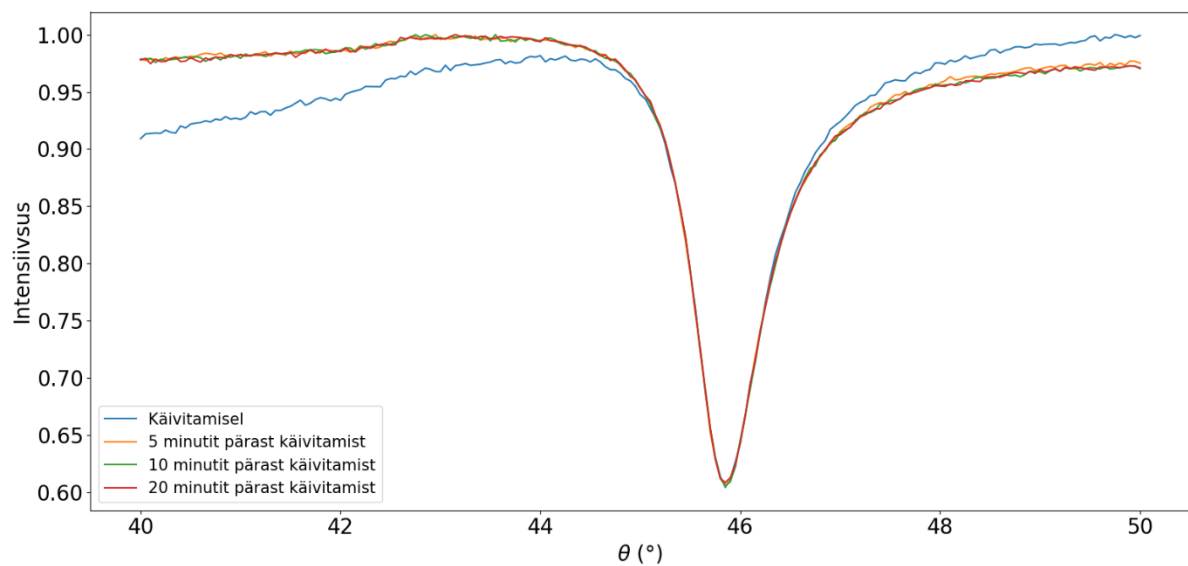
### 5.1. Laseri valik

Esimesteks peegeldumiskõvera mõõtmisteks kasutati infrapunast dioodlaserit ( $\lambda=808\text{ nm}$ ), kuna punasem lainepikkus on teatud plasmoonika katseteks sobivam, mida selles töös küll lähemalt ei käsitleta, aga mis on tähtsad võimalikud jätku suunad näiteks spontaanse kiirguse alla konverteerimine [4]. Erinevatel mõõtmistel kasutati erinevat võimsust kuni 110mW. Mõõtmistulemuste analüüsist paistis välja suur ebakõla – selgus, et laseri võimsus ja ka lainepikkus muutusid ajas märgatavalt ning ei stabiliseerunud isegi üks tund pärast laseri käivitamist. (Joonis 14)



Joonis 14 Pildil on näha kuidas diood laser ei ole stabiliseerunud isegi peale tunda aega töötamist. Laseri lainepikkus oli 808nm.

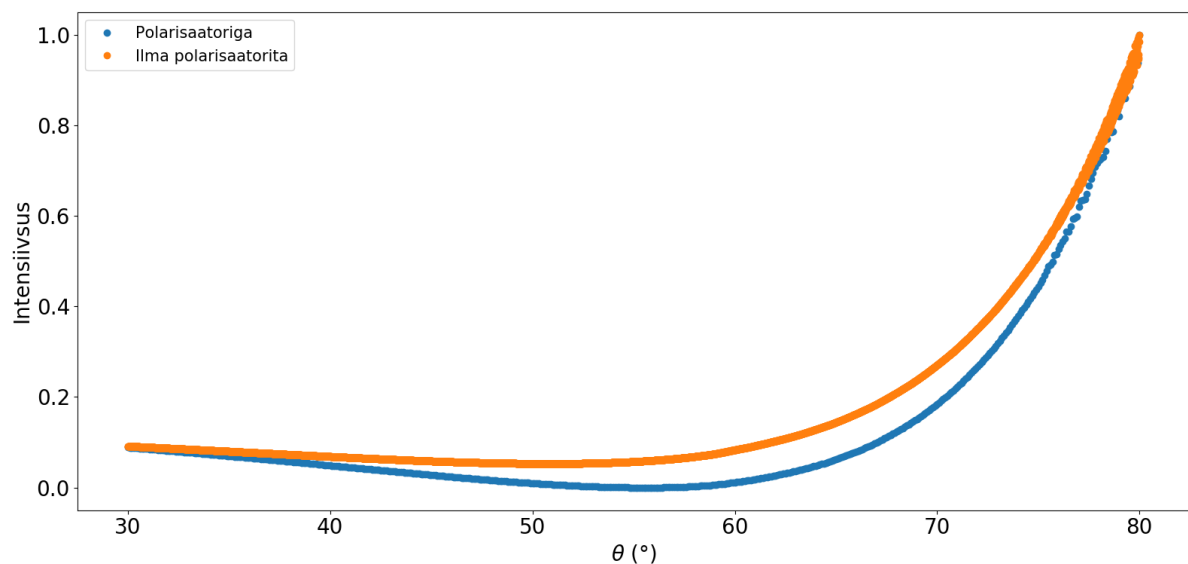
Probleem sai kõrvaldatud võttes kasutusele stabiilsem heelium-neoon laser ( $\lambda=633\text{ nm}$ ). Laseri võimsus ulatus kuni 10mW-ni. (Joonis 15)



Joonis 15 Pildil on näha, et heelium-neon laser on stabiliseerunud juba peale mõnda minutit.

## 5.2 Polarisatsioon

Kuigi antud laseri valgus on juba laseri ehituse poolest polariseeritud, siis antud katse jaoks ei ole see piisav. Skeemi tuleb sisse tuua polarisaator, mille mõte on tõsta lineaarse polariseerituse astet. Selle põhjuseks on simulatsioonis eeldatud täielikult p-polariseeritud valgus ning täiendav s-polariseeritud valgus, mis muudab kõvera kuju. Märgatav erinevus tuli sisse juba Brewsteri nurga mõõtmisel (Joonis 16).

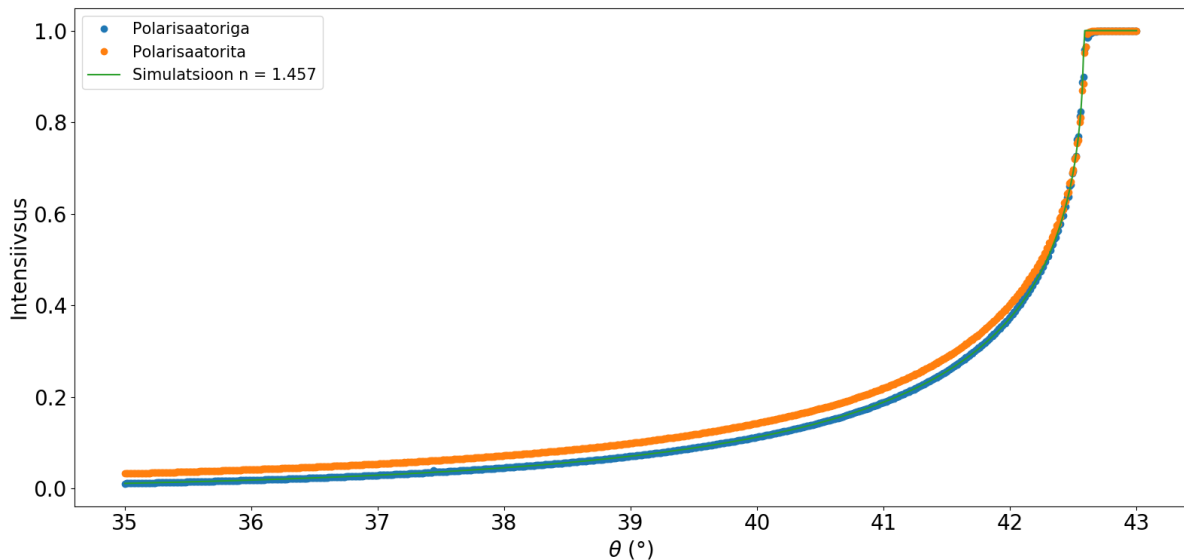


Joonis 16 Brewsteri nurga mõõtmine täiendava polarisaatoriga ning ilma. Mõõdetud on peegeldumise intensiivsust prisma tahult.

Polarisaatorita skeemil ei ole miinimumi asukoht nii selgelt määratav ja seega ei saa täpselt leida prisma murdumisnäitajat. Polarisaatoriga mõõdetud pildil asub miinimum korrektses

asukohas ning see on ka tunduvalt sügavam. Polarisaatoriga saadi intensiivsuseks 34,26 nW, polarisaatorita saadi intensiivsuseks 0,1721 mW. Pimesignaali mõõdeti ligikaudu 0,5 nW.

Mõõtetulemused on väga hea kontrollida, mõõtes ära metalli kileta prisma peegeldumiskõver. Selle pealt saab näha nii mudeli kui mõõtmiste kokkulangevust kõige lihtsamal kujul ning kontrollida prisma murdumisnäitaja kokkulangevust andmelehega (Joonis 17). Prisma murdumisnäitaja antud laseri lainepikkuse ( $\lambda=633\text{nm}$ ) juures peaks olema 1,457.



Joonis 17 Mõõdetud tühja prisma sisepeegeldumiskõver polarisaatoriga ning ilma. Pildile on lisatud ka simulatsioon, kus parameetrik on sisestatud prisma murdumisnäitaja  $n=1,457$ . Simulatsioon klapib polarisaatoriga mõõtmisega väga hästi. Näha on ka kriitilist nurka – täieliku sisepeegelduse algust.

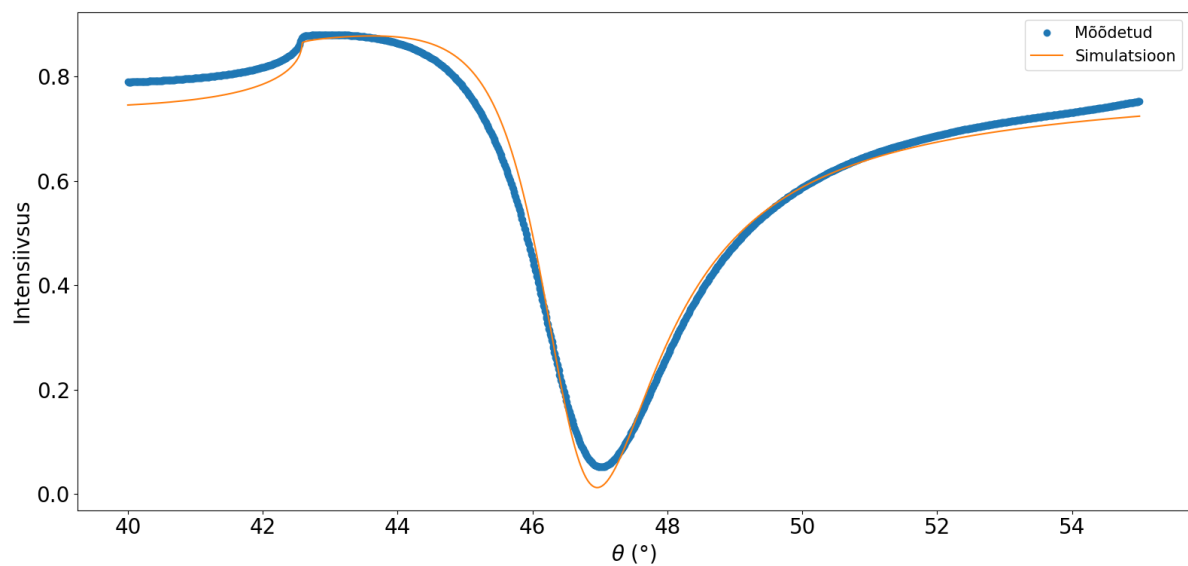
Polarisaatorita skeemi puhul ei ole võimalik saavutada head kattuvust simulatsiooniga, seevastu polarisaatoriga skeemi puhul saame peaaegu ideaalse kattuvuse mõõtetulemuste ning simulatsiooni vahel. Tulemused langevad kokku ka prisma andmelehega ( $n=1,457$ ).

18)



Kullakilele tehti XRR analüüs (Lisa 2 – XRR tulemused), millest ilmnese, et kullakile välimine kiht moodustab omaette alamkihi. Tõenäoliselt ei ole peamiselt kihilt üleminek alamkihile järsk vaid sujuv. Välimine kiht erineb muust kogumist ka selle poolest, et materjali välimine pind võib olla kare. Selle simuleerimiseks saame simulatsioonis kasutada õhukest (0,5-6nm) pseudokihti [25], mille täpsemaid parameetreid selle töö raames ei analüüsita. Mainitud kiht aga simuleerib kullakile välimise osa ebaperfektsusi, ning aitab lähendada peamist kihti reaalsusele (Joonis 19).

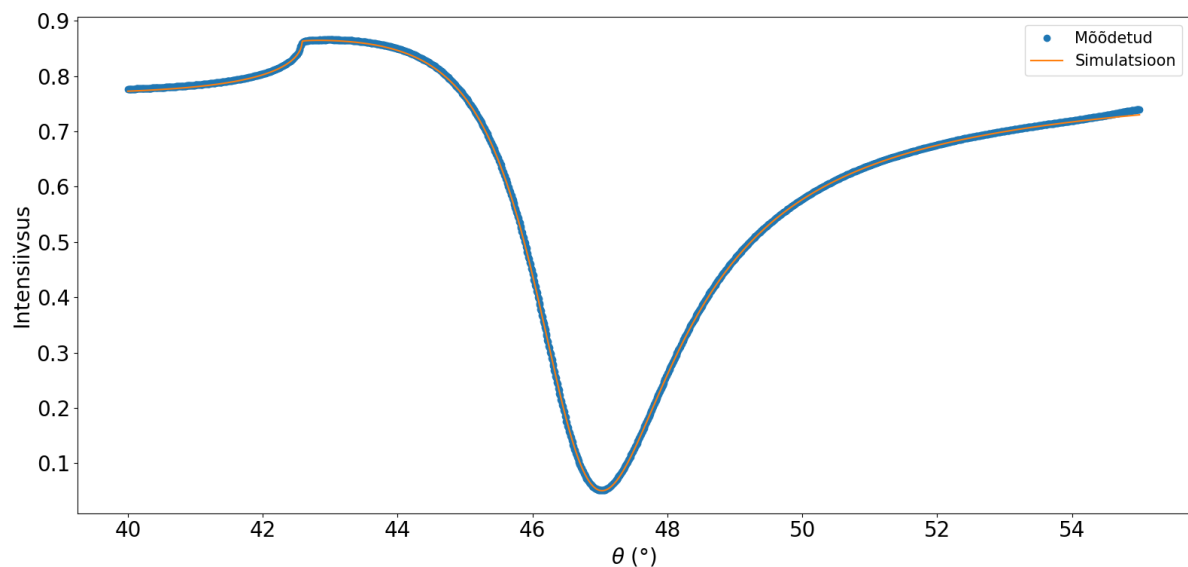




Joonis 19 Simulatsiooni lähendus mõõtetulemustele pseudokihti kasutamata. Näha on erinevust kõverate kattuvuste vahel.

Parameetrid:  $d=47.3 \text{ nm}$   $n=0.1669$   $k=3.2804$

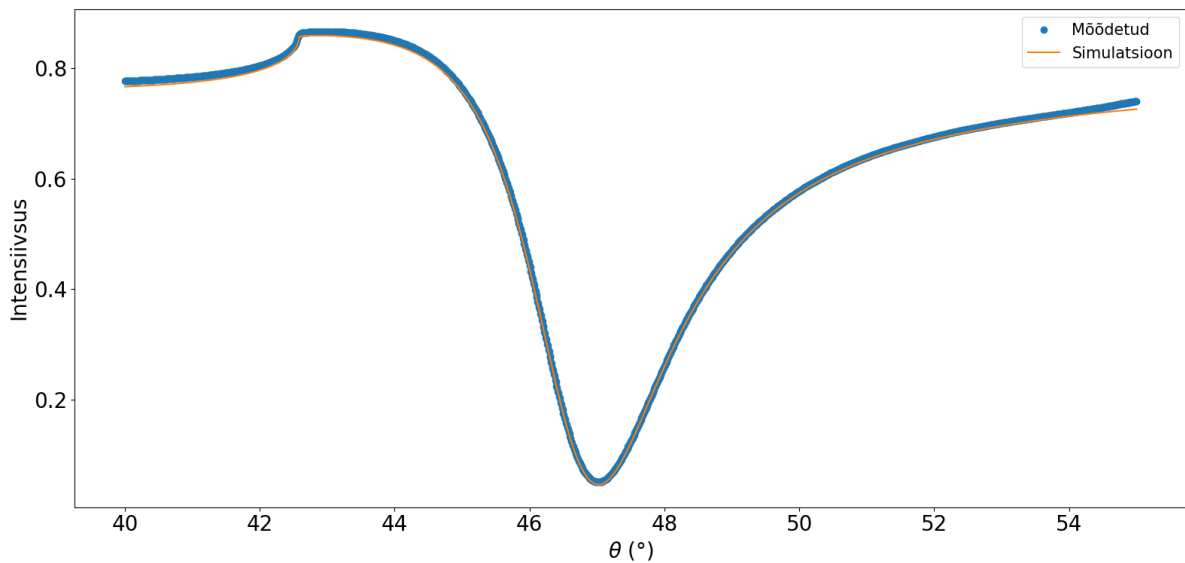
Lisakihi sissetoomine toob kaasa lisaprobleeme kuna juurde tekib 3 parameetrit: lisa kihi paksus, reaalne ja imaginaarne murdumisnäitaja. Esimene probleemidest on vajadus suurema arvutusvõimsuse või arvutuste aja järele. Teiseks probleemiks on lisanduvate võimalike lahendite tekkimine kahe kõvera kattuvuse saavutamiseks. Teise probleemi illustreerimiseks on esitatud kaks järgnevat joonist (Joonis 20 ja Joonis 21)



Joonis 20 Pildil näeme väga head kattuvust teoreetilise ning mõõdetud kõverate vahel. Kullakihi parameetrid on võimalikud.

Esimene kiht  $d=45,44 \text{ nm}$   $n=0.1658$   $k=3.5404$

Teine kiht:  $d=2,43 \text{ nm}$   $n=0.6811$   $k=1.2211$



Joonis 21 Pildil näeme samuti väga head teoreetilise ning mõõdetud kõverate vahel. Kullakihi parameetrid on samuti võimalikud, aga erinevad tunduvalt joonisel 20 esitatud lahendusest.

Esimene kiht:  $d=49.1$  nm  $n=0.1673$   $k=3.3497$

Teine kiht:  $d=1.3$  nm  $n=0.8462$   $k=0.7285$

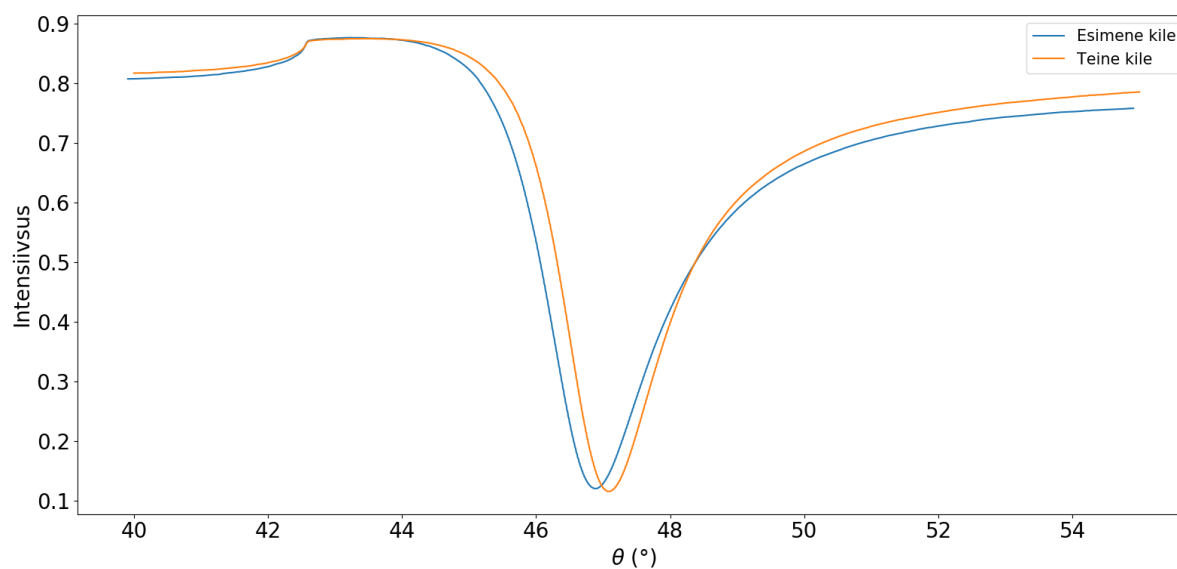
Nagu juba mainitud, on simuleerimiseks programmidel  $2+3*n$  parameetrit. Neist üks on juba teada – prisma murdumisnäitaja oli kirjas andmelehes ning see sai üle kontrollitud peatükis 3.2. Selleks, et vähendada valekattuvusi, tuleks fikseerida võimalikult palju parameetreid. Teine parameeter, mida saab lihtsalt fikseerida on mõõtmistulemuste skaleerimiskordaja. Selle fikseerimiseks tuleb mõõta ära laseri intensiivsus enne prisma ning kõik mõõdetud punktid saadud tulemuse järgi ära normeerida. Seda tehes tuleb arvestada peegeldumistel tekkivaid kadusid ka simulatsiooni programides. Winspallis tuleb üles leida vastavad sätted, ning Pythoni programmis tuleb kirjutada juurde vastavaid kadusid arvutav funktsioon.

Lisaks sellele tuleks valekattuvuste vältimiseks simuleerida simulatsioonid esmalt ainult ühe kihiga. Sel juhul on vale kattuvuse tõenäosus palju väiksem kuna parameetreid on vähem. Seejärel tuleks reaalsema olukorra saavutamiseks lisada juurde pseudokiht ning jälgida, et peamise kihi parameetrid ei läheks liiga kaugemale ühe kihi simulatsioonist saadud parameetritest.



## 6.2. Sama seeria kilede võrdlus

Mõõtmiste käigus avastati, et sama kasvatuses käigus (sama seeria) võivad erinevatele alustele (mõlemad kvarts) kasvatatud kilede parameetrid üksteisest tunduvalt erineda (Joonis 23) (Tabel 4). See raskendas plaanitud degradeerumiseefekti täpsemat uurimist.



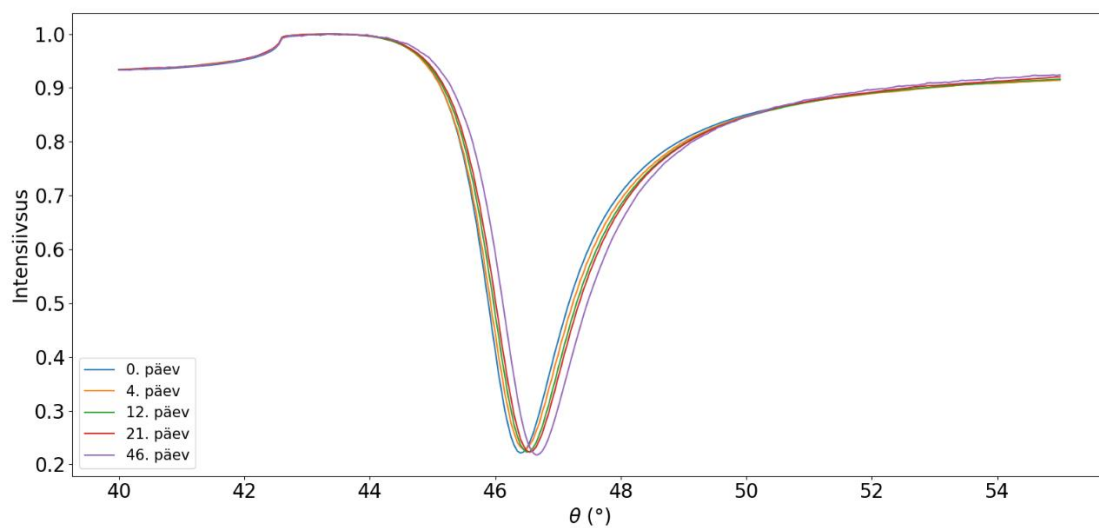
*Joonis 23 Mõõdetud on kaks erinevat kilet mis on pärit samast seeriast*

	Paksus (nm)	n	k
Esimene kile	45,66	0,1078	3,2867
Teine kile	48,75	0,0945	3,2240

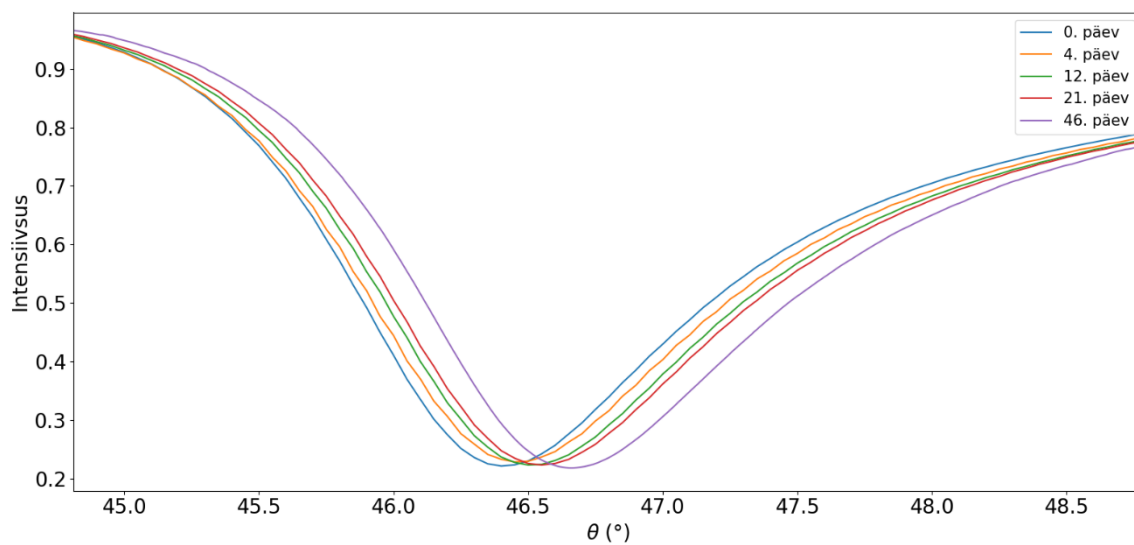
*Tabel 4 Samast seeriast pärit kahe kile parameetrite erinevus. Seeria kuld II*

### 6.3. Vananemine

Töö raames täheldati kasvatatud kulla kilede muutumist ajas (Joonis 24) (Joonis 25).

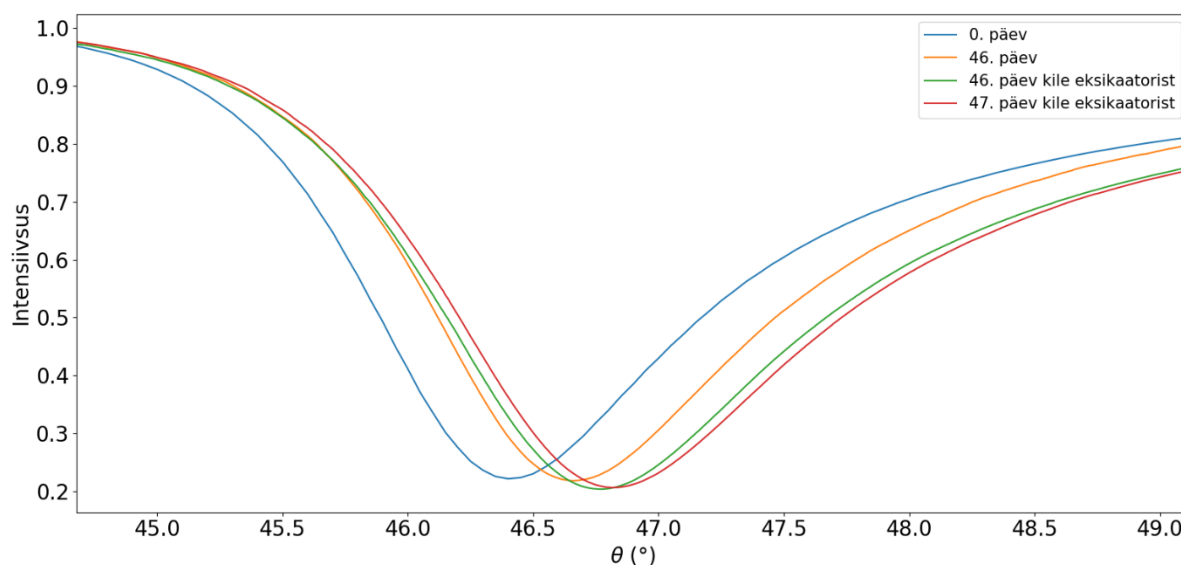


*Joonis 24 Sama kihi mõõtmised üle pooleteise kuu.  
Kõverad on normeeritud kriitilise nurga intensiivsuse järgi.*



*Joonis 25 Joonis 17 suurendatult*

On näha kuidas plasmonkõvera sügavik on nihkunud aja möödudes paremale (Joonis 25). Nihe on toimunud lineaarselt, ilma et nihkumise kiirus väheneks.



Joonis 26 Kahe erineva kile vananemine. Kiled olid valminud samas partiis.

On näha, et eksikaatorist tulnud objekti plasmonkõvera sügaviku algasukoht on teises kohas, kui samas partiis valminud teise objekti sügavik (Joonis 26), nagu oli ka juttu punktis 6.2. Seetõttu ei saa ka korrektselt hinnata, kas eksikaatorist on kasu või mitte.

Selline paremale nihe korreleerub  $k$  väärtuse vähenemisega. Täpsemat analüüsi segab asjaolu, et see pikaajaline eksperiment oli teostatud ilma täiendava polarisaatorita, ning andmed ei ole süvaanalüüsiks kõlbulikud.

Täpsemate parameetrite muutuste uurimiseks uuriti kahte kilet lühemal ajavahemikul. On näha, et ajas vähenevad nii murdumisnäitaja  $n$ , kui ka läbivuse  $k$  väärtused (Tabel 5).

	Kuupäev	Paksus (nm)	$n$	$k$
Kuld II seeria kile	04.29	44,7	0,1158	3,3998
	05.19	45,7	0,1078	3,2867
Kuld III seeria kile	05.09	47,2	0,1746	3,363
	05.19	47,3	0,1669	3,2804

Tabel 5 Kilede parameetrid ajas  
Paksuse eksimus on 1nm,  $n$  ja  $k$  eksimus on 0,01

#### 6.4 Kahekihilise plasmonsimulatsiooni ja ellipsomeetri simulatsiooni tulemused

Mõõtes goniomeetriga kullakile parameetreid kvarts- ja ränialuse peal eesmärgiga saada teada, kas kuld kasvab ränile teisiti kui kvartsile, märgati, et mõõtetulemused on sarnased ning ellipsomeetri valgus ei ole võimeline peegelduma kahe materjali üleminekupiirist. See tähendab, et ellipsomeetriga ei saa kile paksust hinnata.

	Paksus	n	k
Kuld III seeria kile	47,3	0,1669	3,2804
Kuld III seeria kile	45,44	0,1658	3,5404
koos pseudokihiga	2,43	0,6811	1,2211
Kuld III XRR	46,12		
Kuld III ellipsomeeter		0,4931	2,5689

*Tabel 6 Kuld III seeria mõõteandmed*

On näha, et koos pseudokihiga simulatsioonil muutub peamises kihis (paksem) põhiliselt just murdumisnäitaja imaginaarne osa (Tabel 6). Pseudokihiga ja ilma mõõtmise võrdlus aitab näha pealmise kihi mõju kogu kulla optilistele omadustele.

Ellisomeetri mõõtmised on tehtud eeldusel, et kogu kuld on ühekihiline ning lõpmata paks. Ellipsomeetriga ei saadud head tulemust tõenäoliselt just kulla kihilise struktuuri tõttu.

Välja on toodud ka Kuld II seeria kilede simulatsiooni tulemused. Kahe kihilise mudeliga ei saadud sobivat tõepärast lahendit. Tõenäoliselt on probleem kuld II kasvatuse ajal toimunud lekkes.

	Paksus	n	k
Kuld III seeria kile	45,66	0,1078	3,2867
Kuld III XRR	46,04		
Kuld II ellipsomeeter		0,3514	2,9610

*Tabel 7 Kuld II seeria mõõteandmed*

Alljärgnevalt (Tabel 8) on välja toodud ka mõningate kirjandusest leitud kullakilede optilised parameetrid meie kasutatud lainepikkuse juures (633nm)[19, 26, 27, 28, 29].

	n	k	Märkused
Johnson ja Christy	0,18344	3,4332	
McPeak	0,14308	3,6101	Õhukesed kiled plasmoonika jaoks
Babar ja Weaver	0,12501	3,3346	
Olmon	0,16734	3,4749	Aurustatud kuld
Yakubovsky	0,19404	3,5934	Elektronkiire sadestus meetod Kile paksus 53nm

*Tabel 8 Kirjandusest leitud kulla optilisi parameetreid*

## 7. Kokkuvõte

Plasmoonika on lihtne, kiire ning täpne viis õhukeste metallkilede optiliste parameetrite leidmiseks mittedestruktiivsel meetodil. Siinses töös anti ülevaade pinnaplasmonite tööpõhimõttest ning seati korda goniomeeter plasmonefektide mõõtmiseks metall-dielektrik struktuurides. Goniomeetri abil mõõdeti struktuuri prisma, kuld, õhk peegeldumiskõver. Nimetatud struktuurid olid valmistatud töö raames elektronkiire sadestus meetodil.

Mõõtmistulemuste analüüsimiseks tehti selgeks ülekande maatriksi meetod, mis on kiire ja täpne viis Maxwelli võrrandite lahendamiseks kihilistes struktuurides. TMM abil simuleeritud kõverad lähendati mõõdetud kõveratega ja simulatsioonist ekstrapoleeriti mõõdetud kõverale vastavad parameetrid. Kuna kilede kasvatusmeetodid mõjutavad tugevalt valmistatud kilede parameetreid, siis oli otsest võrdlust raske teostada, aga mõõdetud tulemused langesid kirjandusest saadud parameetritega piisavalt hästi kokku ning tulemus on usutav. Antud kasvatusmeetodiga on selle töö raames võimalik hinnata kullakilede paksust 1nm piires ning murdumisnäitaja reaalsel ja imaginaarset komponenti 0,001 piires.

Töö raames võrreldi antud meetodit teiste sarnaste meetoditega: XRR ja ellipsomeetria ning kasutati nende mõõtmiste andmeid meie mõõtmiste kinnitamiseks. Eriti osutus kasulikuks just XRR mõõtmine. Käesolevas töös toodi välja ka potentsiaalseid probleeme PPR mõõtmisel ning võimalusi nende lahendamiseks.

## Tänuavaldused

Täna oma juhendajaid Laurits Puusti ja Ilmo Sildost mitmekülgse abi eest töö teostamise kõikidel etappidel. Autor tänab Ardi Looti ja Aarne Kasikovi konsultatsioonide eest. Suur tänu Vladimir Hižnjakovile ja Yury Orlovskiyle rahalise toetuse eest. Suur tänu Hugo Mändarile, kes teostas XRR mõõtmised ning Alma Kiislerile, kes aitas puhastada substraate.



- [1] W.Barnes T.Ebbsen A.Dereux, „Surface plasmon subwavelength optics,“ *Nature* 424, 824-830, 2003.
- [2] A.Purwidyantri K.Liu B.A. Prabowo, „Surface Plasmon Resonance Optical Sensor: A Review on Light Source Technology,“ *Biosensors*, kd. 8, 2018.
- [3] J. Homola, Surface plasmon resonance based sensors, Springer, 2006.
- [4] V. Hižnjakov A.Loot. I.Sildos, „Enhanced spontaneous parametric down-conversion in a metal dielectric interface,“ *IEEE Xplore*, 451-453, 2015.
- [5] A. Loot, „Pinnaplasmonite ja kullakile karakteriseerimine kretschmanni skeemiga,“ Tartu, 2012.
- [6] R.H.Ritchie, „Plasma losses by fast electrons in thin films,“ *Phys. Rev* 106, 874-881, 1957.
- [7] D.L.Mills E.Burstein, „Polaritons: the electromagnetic modes of media,“ *Prog.Phys* 37, 817-928, 1974.
- [8] S.A.Maier, Plasmonics: Fundamentals and Applications, Springer, 2007.
- [9] A.Otto, „Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by method of frustrated total reflection,“ *Z.Phys* 216, 398-410, 1968.
- [10] H.Raether E.Kretschmann, „Radiative decay of nonradiative surface plasmons excited by light,“ *Z.Naturforsch..A* 216, 2135-2136, 1968.
- [11] I. K. J Korhonen J.P.K Peltonen J.W.Sadowski, „Characterization of thin films and their structures in surface plasmon resonance measurements,“ *Optical Engineering* 34, 2581-2586, 1995.
- [12] H.Raether, „Surface plasmons on smooth and rough surfaces and on gratings,“ *Springer-Verlag*, 1986.

- [13] L. Novotny B.Hecht, Principles of Nano-Optics, Cambridge University Press, 2006.
- [14] A. Kasikov K.K, *Sissejuhatus ellipsomeetriasse*.
- [15] H.Fuijwara, Spectroscopic ellipsometry, Wiley, 2003.
- [16] D. McMorrow J.Als-Nilsen, Elements of Modern X-ray Phisics, Wiley, 2011.
- [17] I. B.Li, „Structural charectarization of thin films by X-ray reflectivity,“ *Rigaku*, kd. 16, lk. 31-41, 1999.
- [18] K. Harsha, Principles of vapor Deposition of Thin Films, Elsevier, 2007.
- [19] A.V. Arsenin i.Dmitry, „Optical constants and structural properties of thin gold films,“ *Opt.Express* 25, 25574-25587, 2017.
- [20] E. Hecht, Optics, Addisson wesley, 2002.
- [21] I.Hodgkinson J.Chilwell, „Thin-films field-transfer matrix theory of planar multilayer waveguides and reflection from prism-loaded waveguides,“ *Opt.Soc.Am. A* 1, 742-753, 1984.
- [22] E.Wolf M.Born, Principles of Optics, 1970.
- [23] Privaatvestlused Ardi Loodiga
- [24] V.Hižnjakov A.Loot, „Extension of standard transfer-matrix method for three-wave mixing for plasmonic structures,“ *V.Appl.Phys.A* 123-152, 2017.
- [25] M.Pan, *Using multiple layers and surface roughness control for imporving the sensitivity if SRP sensors*, University of Birmingham, 2010.
- [26] R.W.Christy P.B. Johnson, „Optical Constants of the Noble Metals,“ *Physical Review B* 6, 4370, 1972.
- [27] S.V.Jayanti S.J.Kress K.M.McPeak, „Plasmonic Films Can Easily Be Better: Rules and Recipes,“ *ACS Photonics* 2, 326-333, 2015.
- [28] J.H.Weaver S.Barbar, „Optical constants of Cu, Ag and Au revisited,“ *Appl.Opt* 54, 477-481, 2015.

- [29] B.Slovick T.W.Johnson R.L.Olmon, „Optical dielectric function of gold,“ *Phys. Rev. B* 86, 2012.

## Lisa 1- Ülekande maatriksi valemid

Ülekandemaatriksi kihte kirjeldaval maatriksil on järgnev kuju.

$$M = \begin{pmatrix} \cos(b) & -1i * \frac{\sin(b)}{p} \\ -1i * \sin(b) * p & \cos(b) \end{pmatrix}$$

$$b = 2 * \pi * e * h / \lambda$$

$p$  väärtus sõltub polarisatsioonist:

kui valgus on  $p$  polariseeritud, siis  $p = \frac{e}{n^2}$

kui  $s$  polariseeritud, siis  $p = e$

$$e = \sqrt{n^2 - a^2}$$

$$a = n_p * \sin(\phi)$$

$n_p$  on prisma murdumisnäitaja ning  $\phi$  on nurk prisma nagu joonisel 2

$n$  – kihi murdumisnäitaja

$i$  – imaginaararv

$\lambda$  – valguse lainepikkus

$h$  – kihi paksus

Sellisel viisil ülekande maatriksit kasutades ei ole prisma kihile vaja luua eraldi maatriksit ning lõpp tulemus saadakse prisma ning metallikihi piirpinnal.

## Lisa 2 – XRR tulemused

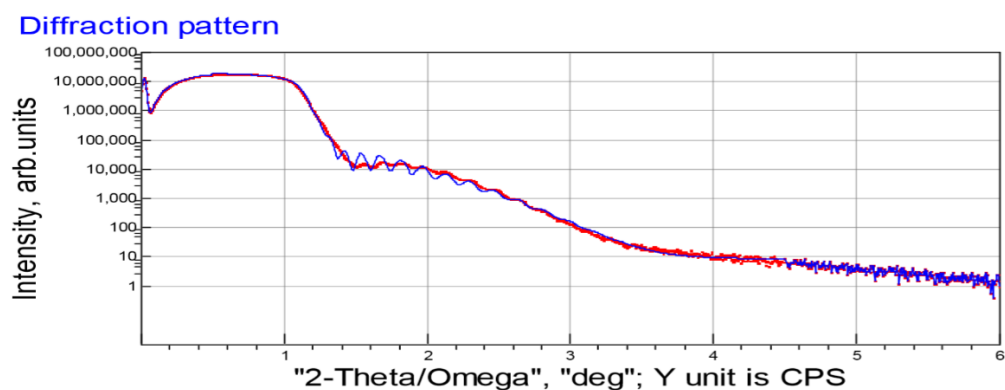
### Kuld II mõõtmine

Nr.	Layer	Formula	Domain	Thickness,Å	Density,g/cm <sup>3</sup>	Roughness,Å
1	AU TL (*AUTL*)	Au	1	33	12.15	10.2
2	Au ML 2 (*AuML2*)	Au	1	11.4	15.79	12.5
3	Au ML1 (*AuML1*)	Au	1	416	20.42	23
4	Si substrate (*Sisubstrate*)	Si	1	999999	2.34	15.5

Residual error Rwp= 0.06 %

Weighting model, : w=1, Sum((Log(Yobs)-Log(Ycalc))

Reflection pattern graphics



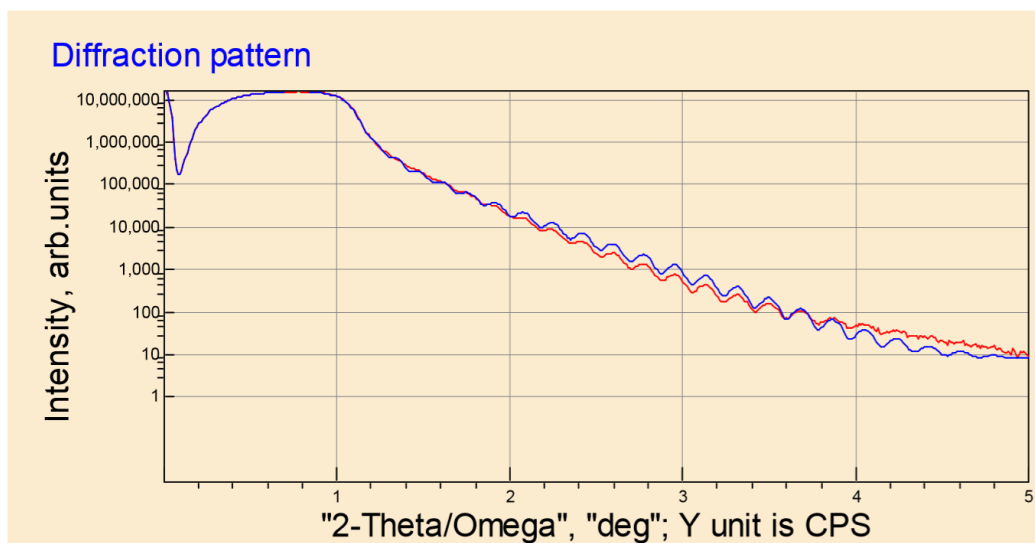
### Kuld III mõõtmine

Nr.	Layer	Formula	Domain	Thickness,Å	Density,g/cm <sup>3</sup>	Roughness,Å
1	Au top	Au	1	20.4	12.86	8.1
2	Au main	Au	1	358.2	18.8	33.1
3	Au IL	Au	1	82.6	7.23	26.5
4	Si substrate (*Sisubstrate*)	Si	1	999999	2.34	7.7

Residual error Rwp= 0.05 %

Weighting model, : w=1, Sum((Log(Yobs)-Log(Ycalc))

Reflection pattern graphics



## Lisa 3 – Kasutatud kood

Näitekood NonlinearTMM-i kasutamiseks ja 3D graafikute loomiseks. A. Loodi loodud ja käesoleva töö autori poolt täiustatud.

```
import numpy as np
import pylab as plt
from NonlinearTMM import TMM, Material
import math
import cmath
from funcs import *

def CalcSpp():
    # Parameetrid
    #-----
    wl = 633e-9 # Laine pikkus
    pol = "p"   # Polariseerimine
    I0 = 1.0    # Langeva valguse intensiivsus
    metalD = 50e-9 # Metallikihi paksus

    # Materjalide kirjeldus
    #-----
    prism_ri = 1.457 # Prisma murdumisnäitaja

    prism = Material.Static(prism_ri)
    dielectric = Material.Static(1.0) # Dielektriku murdumisnäitaja

    ths_s = 40 # Simulatsiooni alg nurk
    ths_f = 55 # Simulatsiooni lõpp nurk
    nr_of_points = 1501 # Simulatsiooni punktide arv ühe paksuse kohta
    class_prism = TriangularPrism(prism_ri)

    # Prisma välise nurga teisendamine sisenurgaks
    ths =
np.radians(np.linspace(math.degrees(class_prism.GetIncidentAngle(math.radians(ths_s)
)), math.degrees(class_prism.GetIncidentAngle(math.radians(ths_f))),
nr_of_points))

    ref_coefs = []
    sweep_a = []
    for i in ths:
        ref_coefs.append(class_prism.GetRefCoef(i, 'p'))

    # Metallikihi murdumisnäitaja
    au = Material.Static(0.1669 + 3.2804j)
    # Metallikihi paksuse varieerimise ulatus
    for i in range(-50, 50):

    # TMM
    #-----
        tmm = TMM(wl = wl, pol = pol, I0 = I0)
        tmm.AddLayer(float("inf"), prism)
        tmm.AddLayer(metalD+i*1e-9, au)
        tmm.AddLayer(float("inf"), dielectric)

    # Lahendamine
    #-----

    # Peegeldumis- ja läbivuskoefitsientide arvutamine
    betas = np.sin(ths) * prism.GetN(wl).real
    sweepRes = tmm.Sweep("beta", betas)
    sweep_a.append(sweepRes.Ir / sweepRes.Ii)

    # Andmete põhjal graafiku loomine
```

```

#-----
plt.figure()
ths_outer = []
fun= lambda x:class_prism.GetInitialAngle(x)
for i in ths:
    ths_outer.append(fun(i))
ths_outer = np.array(ths_outer)
plt.imshow(sweep_a, cmap='inferno', interpola-
tion='nearest',extent=[math.degrees(min(ths_outer)), math.degrees(max(ths_outer)),
0, 100], origin='higher', aspect='auto')
plt.ylabel(r"Kulla kile paksus (nm) ",fontsize = 20)
plt.xlabel(r"$\theta$ ($^\circ$)",fontsize = 20)
plt.show()

if __name__ == "__main__":
    CalcSpp()

```

## Kasutatud abifunktsioonid:

```

import numpy as np
import pylab as plt
from NonlinearTMM import TMM, Material
import math
import cmath

class TriangularPrism:
    # Kolmnurkset prismat kirjeldav abiklass
    # A.Loot, Pinnaplasmonite ja kullakile karakteriseerimine kretschmanni skeemi-
    ga, Tartu 2012"
    def __init__(self, refractiveIndex, immersion_refractiveIndex =
None,base_refractiveIndex = None, **kwargs):
        self.refractiveIndex = refractiveIndex
        self.angle = math.radians(90.0)
        if immersion_refractiveIndex != None:
            self.imm_ref = immersion_refractiveIndex
            self.base_ref = base_refractiveIndex
        else:
            self.imm_ref = refractiveIndex
            self.base_ref = refractiveIndex
        self.SetParams(**kwargs)
    def SetParams(self, **kwargs):
        self.angle = kwargs.get("angle", self.angle)
    def GetIncidentAngle(self, psi):
        a = (math.pi / 2.0) - (self.angle / 2.0) - psi
        b = math.asin(math.sin(a) / self.refractiveIndex)
        th = (math.pi / 2.0) - b - (self.angle / 2.0)
        th = math.asin(self.refractiveIndex * math.sin(th) / self.imm_ref)
        th = math.asin(self.imm_ref * math.sin(th) / self.base_ref)
        return th
    def GetInitialAngle(self, incident):
        incident = math.asin(self.base_ref * math.sin(incident) / self.imm_ref)
        incident = math.asin(self.imm_ref * math.sin(incident) /
self.refractiveIndex)
        b = (math.pi / 2.0) - incident - (self.angle / 2.0)
        a = math.asin(math.sin(b) * self.refractiveIndex)
        psi = (math.pi / 2.0) - (self.angle / 2.0) - a
        return psi
    def __str__(self):
        return "Triangular prism, n = " + str(self.refractiveIndex) + \
            ", angle = " + str(math.degrees(self.angle)) + "deg \n"
    def GetRefCoef(self, psi, polarization):
        alfa = math.radians(90.0) - self.angle / 2.0 - psi
        beta = cmath.asin(cmath.sin(alfa) / self.refractiveIndex).real
        reflect1 = FresnelReflection(alfa, 1.0, self.refractiveIndex, polarization)
        reflect2 = FresnelReflection(beta, self.refractiveIndex, 1.0, polarization)

```

```

        res = (1.0 - reflect1) * (1.0 - reflect2)
        return res

def FresnelReflection(angle, n1, n2, polarization):
    # Fresneli peegelduse valemid
    # A.Loot, Pinnaplasmonite ja kullakile karakteriseerimine kretschmanni skeemi-
    ga, Tartu 2012"
    if polarization == 'p':
        tmp = 1.0 - ((n1 / n2) * cmath.sin(angle))**2.0
        res = n1 * cmath.sqrt(tmp) - n2 * cmath.cos(angle)
        res /= n1 * cmath.sqrt(tmp) + n2 * cmath.cos(angle)
        res = abs(res) ** 2.0
    else:
        tmp = 1.0 - ((n1 / n2) * cmath.sin(angle))**2.0
        res = n1 * cmath.cos(angle) - n2 * cmath.sqrt(tmp)
        res /= n1 * cmath.cos(angle) + n2 * cmath.sqrt(tmp)
        res = abs(res) ** 2.0
    return res

def norm_pilt(nimi):
    # Maksimumi järgi normeeritud graafikute kuvamise abifunktsioon
    nurk = []
    raw_intens = []
    intens = []
    f = open(nimi)
    for i in f:
        rida = i.strip().split()
        nurk.append(float(rida[0]))
        raw_intens.append(float(rida[1]))
    max_int = max(raw_intens)
    for i in raw_intens:
        intens.append(i/max_int)
    return (nurk,intens)

def scale_pilt(scale,nimi):
    # Graafikute skaleerimise abifunktsioon
    nurk = []
    raw_intens = []
    intens = []
    f = open(nimi)
    for i in f:
        rida = i.strip().split()
        nurk.append(float(rida[0]))
        raw_intens.append(float(rida[1]))
    for i in raw_intens:
        intens.append(i*scale)
    return (nurk,intens)

def pilt(nimi):
    # Graafikute kuvamise abifunktsioon
    nurk = []
    raw_intens = []
    intens = []
    f = open(nimi)
    for i in f:
        rida = i.strip().split()
        nurk.append(float(rida[0]))
        raw_intens.append(float(rida[1]))
    return (nurk,raw_intens)

def fwhm(x,y):
    # Funktsioon täislaiuse poolel maksimumil arvutamise funktsioon
    y=y.tolist()
    min_val = min(y)
    min_index = y.index(min_val)
    min_deg = x[min_index]

```



```

if (len(y)-min_index) < min_index:
    max_kaugus = len(y)-min_index
    side = 1
else:
    max_kaugus = min_index
    side = 2
old_val1 = min_val
old_val2 = min_val
for i in range(max_kaugus):
    if i == max_kaugus:
        if side == 1:
            limit_index = min_index + max_kaugus
        else:
            limit_index = min_index - max_kaugus
    new_val1 = y[min_index + i]
    new_val2 = y[min_index - i]
    if new_val1 < old_val1:
        limit_index = min_index + i
        break
    else:
        old_val1 = new_val1
    if new_val2 < old_val2:
        limit_index = min_index - i
        break
    else:
        old_val2 = new_val2
half_max_val = (y[limit_index]+min_val)/2 #toeline pool maksimum(arvutatud)
half_max_val1 = min(y, key=lambda x:abs(x-half_max_val)) #lahim pool maksimumi
punkt uhelt pool
if y.index(half_max_val1) > min_index:
    new_y = y[:min_index]
else:
    new_y = y[min_index:]
half_max_val2 = (y[limit_index]+min_val)/2
half_max_val2 = min(new_y, key=lambda x:abs(x-half_max_val2)) #lahim pool
maksimumi punkt teise

half_max_deg1 = (x[y.index(half_max_val1)])
half_max_deg2 = (x[y.index(half_max_val2)])

fwhm = abs(half_max_deg1-half_max_deg2)
return (fwhm, half_max_val, half_max_deg1, half_max_deg2)

```

## **Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks**

Mina, Simo Sirel

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) minu loodud teose

„Laservalgusega plasmonlainete tekitamine ja uurimine nanometall- dielektrik piirpinnal ning võrdlus mudeliga“

mille juhendajad on Ilmo Sildos ja Laurits Puust

reprodutseerimiseks eesmärgiga seda säilitada, sealhulgas lisada digitaalarhiivi DSpace kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.

2. Annan Tartu Ülikoolile loa teha punktis 1 nimetatud teos üldsusele kättesaadavaks Tartu Ülikooli veebikeskkonna, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace kaudu Creative Commons'i litsentsiga CC BY NC ND 3.0, mis lubab autorile viidates teost reprodutseerida, levitada ja üldsusele suunata ning keelab luua tuletatud teost ja kasutada teost ärieesmärgil, kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
3. Olen teadlik, et punktides 1 ja 2 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
4. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei riku ma teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse õigusaktidest tulenevaid õigusi.

*Simo Sirel*

**27.05.2019**